

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/083158 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 8/24, C22C 27/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03913
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-98015 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学  
技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOL-  
OGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川  
口市 本町4-1-8 Saitama (JP). 岡山大学長が代表する

日本国 (JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR  
GENERAL OF OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒  
700-8530 岡山県 岡山市 津島中3-1-1 Okayama (JP). 株  
式会社 アライドマテリアル (A.L.M.T.CORP.) [JP/JP];  
〒110-0014 東京都 台東区 北上野二丁目23番5号 Tokyo  
(JP).

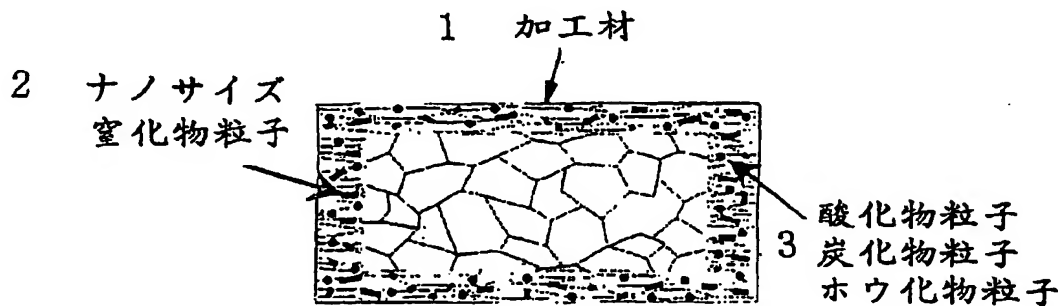
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 潤  
(TAKADA, Jun) [JP/JP]; 〒703-8243 岡山県 岡山市 清  
水1-14-10 Okayama (JP). 長江 正寛 (NAGAE, Masahiro)  
[JP/JP]; 〒706-0012 岡山県 玉野市 玉2-12-21 Okayama  
(JP). 中西 真 (NAKANISHI, Makoto) [JP/JP]; 〒  
700-0011 岡山県 岡山市 学南町3-3-30 山田コーポ  
S101 Okayama (JP). 瀧田 朋広 (TAKIDA, Tomohiro)  
[JP/JP]; 〒930-2243 富山県 富山市 四方荒屋1514-6

[続葉有]

(54) Title: HIGH STRENGTH HIGH TOUGHNESS Mo ALLOY WORKED MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高強度・高靱性Mo合金加工材とその製造方法



1...WORKED MATERIAL

2...NANO SIZE NITRIDE PARTICLES

3...OXIDE PARTICLES, CARBIDE PARTICLES, BORIDE PARTICLES

(57) Abstract: A high strength and high toughness Mo alloy worked material, characterized in that it is produced through subjecting a Mo alloy worked material comprising an Mo base phase and, incorporated in the form of a solid solution with the Mo phase, a metal element capable of forming a nitride and, precipitated and dispersed in the Mo phase, at least one of carbide particles, oxide particles and boride particles to an internal nitriding, and fine nitride particles are also dispersed in addition to the at least one of carbide particles, oxide particles and boride particles; and a method for producing the above novel material which comprises subjecting an alloy worked material comprising an Mo base phase and, precipitated and dispersed therein, at least one of carbide particles, oxide particles and boride particles and, incorporated in the form of a solid solution with the Mo phase, at least one of Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta to a multi-step internal nitriding wherein the treatment temperature is stepwise elevated. The high strength and high toughness Mo alloy worked material can be used at a temperature higher than the temperature at which conventional TZ alloy is used.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも従来のTZM合金よりも高温で使用できるMo合金加工材とその製造方法を提供する。 Mo母相に窒化物形成金属元素を固溶し、かつ炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒

[続葉有]

WO 03/083158 A1



Toyama (JP). 星加 哲志 (HOSHIKA, Tetsushi) [JP/JP];  
〒700-0016 岡山県 岡山市 伊島町2丁目14-25 フォー  
ラム伊島1番館103号室 Okayama (JP).

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈  
川県 横浜市 磯子区 中原4-26-32-211 西 特許事務所  
Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

子の少なくとも1種が分散析出しているMo合金加工材が内部窒化されて、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種に加えて微細な窒化物粒子が分散されていることを特徴とする高強度・高靱性Mo系合金加工材。Moを母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に、段階的に処理温度を上げる多段階内部窒化処理を行うことにより製造する。

## 明 細 書

## 1 高強度・高靱性Mo合金加工材とその製造方法

## 技術分野

5 本発明は、内部窒化処理による高強度・高靱性Mo合金加工材とその製造方法に関する。

## 従来の技術

Moは融点が約2600℃と高く、他の高融点金属に比べて比較的に機械的強度に優れており、熱膨張率が小さく、電気伝導性・熱伝導性が良好、溶融アルカリ金属や塩酸に対する耐蝕性が良好、などの特徴を有し、電極、管球用部品、半導体部品、耐熱構造部品、原子炉用材料などの用途がある。

しかし、加工組織を有する加工材ではクラック伝播が困難なので高靱性を示すのに対して、一旦、加熱（約1050℃以上）後の再結晶材では、クラック伝播が容易になり脆化するので高温強度が十分ではなく、高温強度を改善したMo合金としてTZM合金（Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C）やTZC（Mo-1.5Nb-0.5Ti-0.03Zr-0.03C）合金が開発されている。

本発明者らは、先に、多段階の内部窒化処理を行って超微細窒化物を分散含有させたMoなどの高融点金属合金加工材において、加工材の少なくとも表面側は加工組織を維持したままとすることにより高靱性・高強度が得られることを見出した（特許文献1、非特許文献1～3）。

- 1 特許文献1 特開2001-73060号公報
- 非特許文献1 長江 正寛、高田 潤、竹元 嘉利、平岡 裕、吉尾 哲夫、日本金属学会誌、64(2000)747~750
- 非特許文献2 長江 正寛、高田 潤、竹元 嘉利、平岡 裕、吉尾 哲夫、日本金属学会誌、64(2000)751~754
- 5 非特許文献3 高田 潤、長江 正寛、竹元 嘉利、平岡 裕、まてりあ、40(2001)、666-667

#### 発明の開示

- 10 Mo合金は、①一旦、その再結晶温度(1100~1300℃)以上に加熱されると、再結晶を起こす結果、低温脆性を示すことや、加えて、②高温での強度が低いことが大きな問題点である。

- TZM合金(Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03Cなど)は微細な(Ti, Zr)Cなどの炭化物微細粒子を含み、室温での加工性も良好である上に、再結晶温度が約1300℃~1400℃と高く、1100℃以下での高温強度も優れている。しかし、1500℃以上の高温では再結晶を起こし脆化するために使用できない。
- 15

- 従来の材料の中でも優れたMo材料である上記TZM合金でさえ、再結晶温度が1300~1400℃であって、1500℃以上の高温では再結晶を起こし脆化し使用できない。加えて、高強度材であるために難加工性で、複雑形状製品の
- 20 作製が困難である。

本発明は、従来のTZM合金よりも少なくとも高温で利用できるMo合金加工材とその製造方法の提供を目的とする。

1 本発明者らは、炭化物、酸化物、またはホウ化物の微細粒子を少なくとも1種  
分散析出しており、かつ窒化物形成元素（Ti, Zr, Hf, V, Nb, Taな  
ど）を固溶したMo合金加工材に対して段階的に加熱温度を上昇させた多段内部  
窒化処理を行うことによって、複数種の粒子分散による複合分散強化とともに、  
5 これらの微細粒子のMo結晶粒界移動の阻止効果による再結晶の制御とにより高  
強度・高靱性Mo合金加工材が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、Mo母相に窒化物形成金属元素を固溶し、かつ炭化物粒  
子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出しているMo合金加  
工材が内部窒化されて、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1  
10 種に加えて微細な窒化物粒子が分散されていることを特徴とする高強度・高靱性  
Mo系合金加工材である。

また、本発明は、加工材の少なくとも表面領域は加工・回復組織であることを  
特徴とする上記の高強度・高靱性Mo合金加工材である。

また、本発明は、加工材の内部まで加工・回復組織を維持したことを特徴とす  
15 る上記の高強度・高靱性Mo合金加工材である。

また、本発明は、表面領域は加工・回復組織が保持され、加工材の内部が再結  
晶組織である二層構造であることを特徴とする上記の高強度・高靱性Mo合金加  
工材である。

さらに、本発明は、Moを母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子  
20 の少なくとも1種が分散析出し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少  
なくとも1種を固溶した合金加工材に、段階的に処理温度を上げる多段階内部窒  
化処理を行うことを特徴とする上記の高強度・高靱性Mo合金加工材の製造方法

1 である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の窒化処理Mo合金加工材の断面構造を示す模式図である。

5 第2図は、本発明の窒化処理Mo合金加工材を製造する工程における内部窒化処理(1)～(3)の各段階の加工材の組織を示す模式図である。第3図(a)は、二次窒化材の断面の金属組織を示す図面代用の光学顕微鏡写真、第3図(b)は、四次窒化材の断面の金属組織を示す図面代用の光学顕微鏡写真である。第4図は、  
10 実施例1(図中b)、実施例2(図中c)、および比較例1(図中a)の各処理後の試験片を25℃で3点曲げ試験したときの応力-変位曲線を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

第1図は、本発明の窒化処理Mo合金加工材の断面構造を示す模式図である。

15 本発明の窒化処理Mo合金加工材は、加工材1の内部の表面側に分散したナノサイズの窒化物粒子2と炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種の粒子3とからなる少なくとも2種類の微細析出粒子の層が形成された構造である。

加工材は、Moを母相とし、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも  
20 1種を固溶した希薄合金を圧延などの加工を行ったものなどであり、再結晶材でないものである。なお、希薄合金とは固溶体合金の溶質元素の濃度が約5重量%以下の微量含有される合金をいう。

1 Moを母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子、またはホウ化物粒子が分散析出した合金の製法は公知である。例えば、TZM合金やTZC合金は、アーク溶解または粉末冶金によるインゴットを熱間押出・鍛造・圧延する熱間加工プロセスによって製造されている。

5 酸化物粒子分散合金の一例として、Mo-1.0wt%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金については、二硫化Mo粉末に硝酸ランタン溶液を加え、乾燥後水素還元してMo-1wt%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を作製し、これを静水圧プレスし、水素気流中2070Kで36ks焼結して焼結体とし、熱間圧延、冷間圧延して板とする。

Mo-TiC、Mo-ZrC、Mo-Hf-C、Mo-TaCなどの炭化物粒子分散合金は、Mo粉末に各炭化物の粉末を添加し、ボールミルによりメカニカルアロイングし、炭化物の分散したMo粉末を缶に詰めて熱間静水圧プレス（HIP）するか炭化物の分散したMo粉末をスパークプラズマ焼結することにより製造できる。

15 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種の金属を固溶金属として残すには、原料粉末の圧粉体を水素還元する方法などを用いればよい。例えば、Mo粉末と多めのTiC粉末を混合し、圧粉体として少しだけ水素還元をしてTiCの一部を分離して固溶Tiを作り、その後上記の方法で焼結すれば、TiCが分散したMo-Ti-TiC合金が作成できる。

20 本発明の高強度・高靱性窒化処理Mo合金加工材は下記の内部窒化処理（1）～（3）により製造される。第2図の（1）～（3）は、段階的に処理温度を上げて行う内部窒化処理（1）～（3）の各段階の加工材の組織を示す模式図である。

1 (1) 第1段内部窒化处理：窒化雰囲気中において再結晶上限温度以下で、かつ  
再結晶下限温度－200℃以上の温度で加熱して、窒化物形成用金属元素の超微  
細窒化物粒子を分散形成させる。第1段窒化处理では、希薄合金加工材の加工組  
織X1を維持したまま窒素を加工材に拡散することにより母相中に固溶されてい  
5 る窒化物形成金属元素を優先窒化して直径1～2nm程度のサブナノ板状窒化物  
粒子を形成し、母相に分散させる。なお、優先窒化とは、母相の金属ではなく窒  
化物形成元素のみが優先的に窒化される現象をいう。この窒化处理により生成し  
た析出粒子のピン止め効果により加工材表面部の再結晶温度が上昇する。

例えば、出発TZM合金加工材を1200℃と1300℃で25時間窒化し、  
10 それらの断面の結晶粒組織を観察した。1200℃では未窒化材と同様の加工組  
織が維持されていたのに対して、1300℃の加熱では一部再結晶組織が認めら  
れた。これらの結果より、出発TZM合金は1300℃以上の窒化では再結晶が  
起こることから、一次窒化は1200℃以下で行う必要がある。

(2) 第2段内部窒化处理：窒化雰囲気中において第1段窒化处理で得られた合  
15 金加工材の再結晶下限温度以上の温度で加熱して、超微細窒化物粒子を粒成長さ  
せ安定化させる。第2段窒化处理により析出粒子の成長・安定化により再結晶温  
度がさらに上昇する。二次窒化は、加工材内部は再結晶を起こし比較的等軸の大  
きな結晶粒組織を呈しているのとは対照的に、加工材表面領域は微細な細長い結  
晶粒の加工・回復組織が保持されている二層構造組織を形成する加熱温度条件と  
20 する。この加工材の結晶粒組織を第3図(a)に示す。窒化時に加工材内部は再  
結晶し加工組織X2が残るが、加工材が比較的薄い場合(3mm以下)には内部  
まで完全に加工組織の保持が可能である。



1 一次窒化处理で合金表面領域に微細な窒化物粒子（TiNや（Ti，Zr）N  
など）が分散析出し、合金の表面領域の結晶粒界をピン止めし、その移動を阻止  
するために再結晶が抑制される結果、加工・回復組織が維持される。他方、加工  
材内部は一次窒化で窒化物粒子は形成されていないので、例えば、TZM合金の  
5 再結晶温度約1300℃以上の高温での二次窒化（1600℃）で完全に再結晶  
を起し、再結晶組織を呈する。その結果、本二次窒化材では二層構造組織を示す。

（3）第3段内部窒化处理：窒化雰囲気中において前段処理で得られた合金加工  
材の再結晶下限温度以上の温度で加熱して、窒化物粒子を粒成長させ安定化させ  
る。

10 第3段以降の窒化处理は、加工組織X3を残したまま、窒化物粒子の更なる成  
長・安定化を目的とするものであり、太さ約10nm、長さ約50nmの棒状窒  
化物粒子がMo母相に均一に分散する。

（4）第4段内部窒化处理：四次窒化は、加工材内部まで加工・回復結晶粒組織  
を形成する温度条件とする。第3段内部窒化处理で終わることも可能であるが、  
15 その場合は四次窒化材よりも低い温度でしか使用できない。なぜなら、二次窒化  
処理温度と三次窒化处理温度の差を大きくする（例：1200℃→1400℃→  
1800℃）と、窒化時に再結晶するため不適當であるが、差を小さくする（例  
：1200℃→1400℃→1600℃）と、窒化時に再結晶せず、処理材は1  
600℃以下で使用可能であり、他方、四次窒化する（例：1200℃→140  
20 0℃→1600℃→1800℃）と窒化時に再結晶せず、処理材は1800℃以  
下での使用が可能になる。

このように、本発明のMo合金加工材は再結晶温度が従来のTZM合金を上回

1       る 1 4 0 0℃以上のものである。

      ここで、例えば、T Z M合金についてみれば、一次窒化、二次窒化とも、T Z  
M合金の再結晶温度（約 1 3 0 0℃）よりも低温で内部窒化している点が重要で  
ある。つまり、これらの一次窒化と二次窒化処理によって試片内部まで完全に内  
5       部窒化し、微細窒化物粒子を分散析出させている点が上記の二次窒化材とは異なる。  
      例えば、一次窒化を 1 1 5 0℃、6 4時間、二次窒化を 1 2 0 0℃、2 5時  
間、三次窒化を 1 3 0 0℃、2 5時間、四次窒化を 1 6 0 0℃、2 5時間行って、  
これを四次窒化材とした。四次窒化材の断面での結晶粒組織を第 3 図（b）に示  
す。

#### 1 0       （実施例）

##### 実施例 1

      二次窒化材を次のようにして製造した。T i C微細粒子が分散析出した市販の  
T Z M合金加工材（Mo-0.5%Ti-0.08%Zr-0.03%C）を 1 気圧 N<sub>2</sub> ガス気流中で、1  
1 5 0℃、4 時間の加熱処理後に、1 6 0 0℃、2 5 時間加熱処理した。加工材  
1 5       の結晶粒組織の安定性を検討するために、高真空（ $1.3 \times 10^{-4}$  Pa）中で、  
1 5 0 0～1 8 0 0℃、1 時間加熱処理した。

##### 実施例 2

      四次窒化材を次のようにして製造した。実施例 1 と同じ T Z M合金加工材を、  
1 気圧 N<sub>2</sub> ガス気流中で、1 1 5 0℃、6 4 時間（一次窒化）、1 2 0 0℃、2  
2 0       5 時間（二次窒化）、1 3 0 0℃、2 5 時間（三次窒化）、1 6 0 0℃、2 5 時  
間（四次窒化）と順次温度を上げて内部窒化処理を施した。

##### 比較例 1

1 実施例 1 と同じ T Z M 合金加工材を、真空中 1 6 0 0 °C、1 時間で再結晶させ、結晶粒を大きく成長させた。

実施例 1、実施例 2 の処理後の試験片の特性は下記のとおりであった。

(a) 超高温 (1 6 0 0 ~ 1 8 0 0 °C) での結晶粒組織の安定性 (再結晶温度)

5 実施例 2 の試験片 (四次窒化材) を 1 6 0 0、1 7 0 0、1 8 0 0 °C の各温度で高真空 ( $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) 中にて加熱処理し、加工材断面の結晶粒組織を観察し、結晶粒組織の安定性を検討した。その結果、1 8 0 0 °C までは四次窒化材は再結晶せず、加工・回復結晶組織を維持し安定であることが明らかとなった。即ち、四次窒化材の再結晶温度は 1 8 0 0 °C 以上まで著しく高くなっている (未  
1 0 処理の T Z M 合金の再結晶温度は 1 3 0 0 °C)。したがって、四次窒化処理は T Z M 合金の再結晶温度を 5 0 0 °C 以上上回る飛躍的な再結晶温度の上昇をもたらす効果がある。

(b) 室温強度特性

第 4 図に、実施例 1 の試験片 (二次窒化材) と実施例 2 の試験片 (四次窒化  
1 5 材) および比較例 1 (再結晶材) の室温 (2 5 °C) での応力-変位曲線を示す。

この第 4 図から、二次窒化材も四次窒化材も共に十分塑性変形すること、即ち室温で高靱性を示すことが分かる。さらに、両窒化材とも、降伏強度が再結晶材の約 1.5 倍上昇している。この降伏強度の増加は、微細窒化物粒子の分散強化と加工・回復結晶粒組織での結晶粒の微細化強化の重畳によるものである。

2 0 (c) 超高温強度特性

実施例 2 の試験片 (四次窒化材) と比較例 1 (再結晶材) について 1 5 0 0 °C で下記の試験片の 3 点曲げ試験を行った。静的 3 点曲げ試験片：幅 2.5 mm、

1 長さ25mm、厚さ1mm、衝撃3点曲げ試験片：幅1mm、長さ20mm、厚  
さ1mm。

その結果、四次窒化材の降伏応力が再結晶材の降伏応力より格段に（約2倍）  
増加することが見出された。加えて、四次窒化材は1500℃という超高温でも  
5 高靱性を有していることが明らかとなった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の高強度・高靱性Mo合金加工材は、半導体・セラミックス・金属高温  
焼成用支持板、高温加熱炉用ヒーター、高温加熱炉用部材、腐食環境下で使用さ  
10 れる化学設備・装置用構造材（高温焼却炉等も含む）、超臨界・亜臨界溶液反応  
装置材料などに有用である。

15

20

1

## 請 求 の 範 囲

5

1. Mo母相に窒化物形成金属元素を固溶し、かつ炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出しているMo合金加工材が内部窒化されて、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種に加えて微細な窒化物粒子が分散されていることを特徴とする高強度・高靱性Mo系合金加工材。

2. 加工材の少なくとも表面領域は加工・回復組織であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高強度・高靱性Mo合金加工材。

10

3. 加工材の内部まで加工・回復組織を維持したことを特徴とする請求の範囲第1項記載の高強度・高靱性Mo合金加工材。

4. 表面領域は加工・回復組織が保持され、加工材の内部が再結晶組織である二層構造であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高強度・高靱性Mo合金加工材。

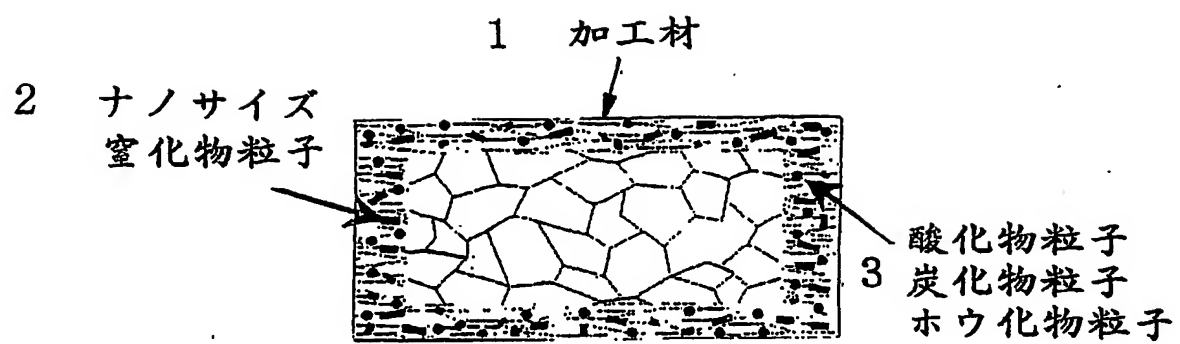
15

5. Moを母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に、段階的に処理温度を上げる多段階内部窒化処理を行うことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の高強度・高靱性Mo合金加工材の製造方法。

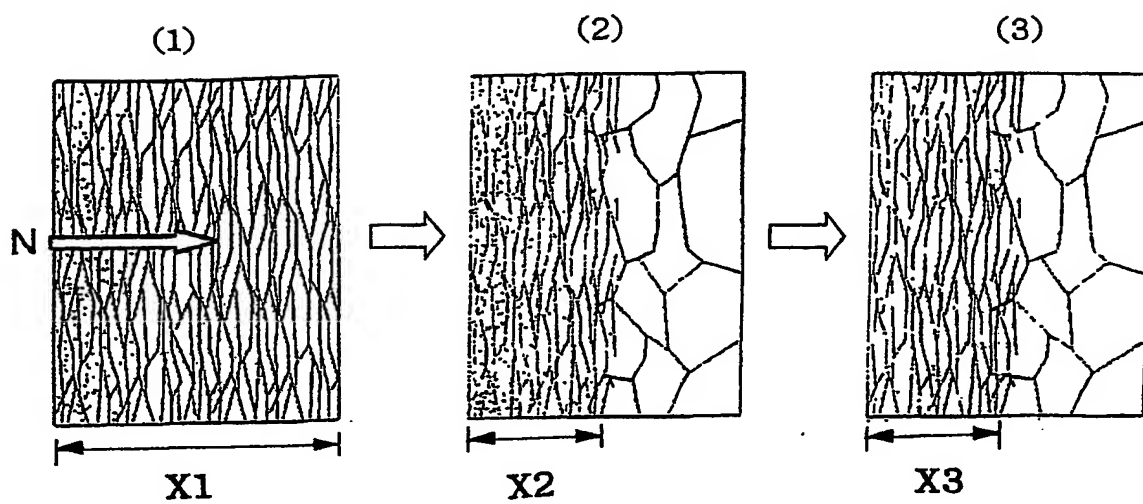
20

1/2

第1図



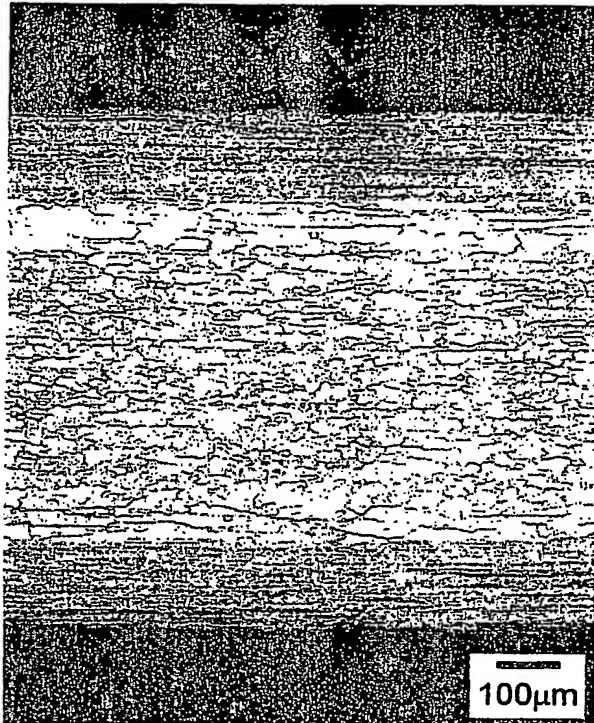
第2図



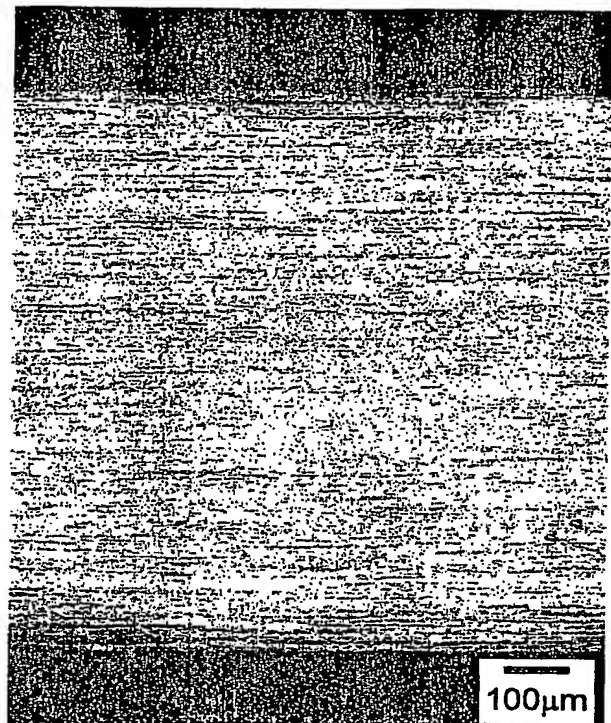
2/2

第 3 図

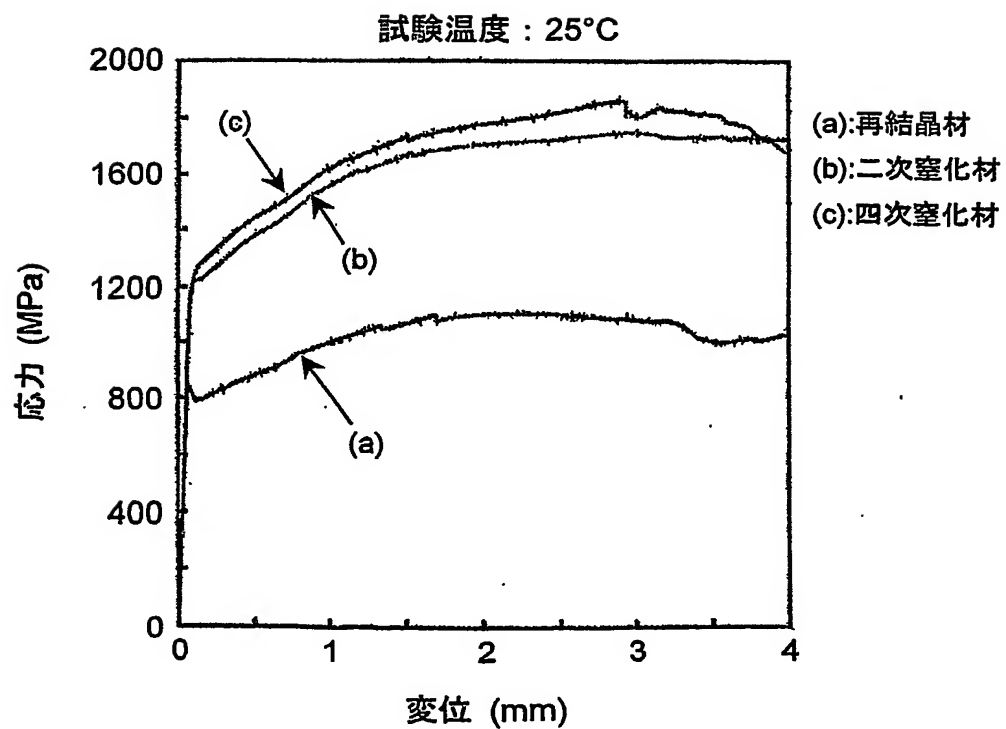
(a)二次窒化材



(b)四次窒化材



第 4 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03913

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C8/24, C22C27/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C8/24, C22C27/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/18276 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 15 March, 2001 (15.03.01), & KR 2040739 A & EP 1219722 A1	1-5
A	JP 59-208066 A (Toshiba Corp.), 26 November, 1984 (26.11.84), (Family: none)	1-5
A	JP 7-242483 A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 19 September, 1995 (19.09.95), (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
27 June, 2003 (27.06.03)

Date of mailing of the international search report  
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03913

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4165982 A (DAIDO TOKUSHUKO KABUSHIKI KAISHA), 28 August, 1979 (28.08.79), & JP 53-73410 A	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C23C8/24, C22C27/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C23C8/24, C22C27/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/18276 A1 (科学技術振興事業団) 2001.03.15 & KR 2040739 A & EP 1219722 A1	1-5
A	JP 59-208066 A (株式会社東芝) 1984.11.26 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 7-242483 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 1995.09.19 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.06.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4 1 6 5 9 8 2 A (DAIDO TOKUSHUKO KABUSHIKI KAISHA) 1979. 08. 28 & JP 53-73410 A	1-5